

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-011890

(43)Date of publication of application : 21.01.1994

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

(21)Application number : 05-008979

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 22.01.1993

(72)Inventor : HATA MASAOKI  
UCHIYAMA KENJI  
OKADA YASUO

(30)Priority

Priority number : 04 15877 Priority date : 31.01.1992 Priority country : JP  
04107510 27.04.1992

JP

## (54) ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a toner for a high-speed machine fixing at a high speed of a hot roll and a low temp. as a toner for a copying machine or a printer adopting an electrophotographic system.

CONSTITUTION: This toner contains vinyl resin having wide mol.wt. distribution (1,000-20,000 number average mol.wt. and 50,000-2,000,000 wt. average mol.wt.), 40-75° C glass transition temp. and such a low acid value as 1-10 and 0.1-1.0 equiv. glycidyl compd. basing on 1mol COOH group. This toner is excellent in fixing-offsetting-blocking balance, has a remarkable effect especially on offsetting property and also has an excellent effect on grindability at the time of production.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.05.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3118341

[Date of registration] 06.10.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-11890

(43)公開日 平成6年(1994)1月21日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

G 0 3 G 9/087

G 0 3 G 9/ 08

3 2 5

3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数6(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平5-8979

(22)出願日 平成5年(1993)1月22日

(31)優先権主張番号 特願平4-15877

(32)優先日 平4(1992)1月31日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(31)優先権主張番号 特願平4-107510

(32)優先日 平4(1992)4月27日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 秦 正昭

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72)発明者 内山 健治

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72)発明者 岡田 康雄

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(54)【発明の名称】 電子写真用トナー及びその製造法

(57)【要約】

【目的】 電子写真方式の複写機やプリンター用トナーに於いて、熱ロールスピードが速く、且つ低温で定着する高速マシン用トナー。

【構成】 分子量分布が広く(M<sub>n</sub>=1,000~20,000 M<sub>w</sub>=50,000~2,000,000)、T<sub>g</sub>=40~75℃で且つ低酸価(A<sub>V</sub>=1~10)のビニル樹脂とCOOH基1モルに対してグリシジル化合物を0.1~1.0当量含有したもの。

【効果】 定着・オフセット・ブロッキングのバランスに優れ、特にオフセット性について顕著な効果があり、また、トナー製造時の粉碎性も優れた効果がある。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも着色剤と結着剤と荷電調整剤からなる電子写真用トナーにおいて、該結着剤が数平均分子量1,000～20,000、重量平均分子量50,000～1,000,000、 $M_w/M_n$ が3.5以上で、酸価1.0～10であり、かつTg点が40～75℃であるCOOH含有ビニル樹脂(A)と該COOH含有ビニル樹脂(A)中のCOOH基1当量当りグリシジル基として0.05～1.0当量を有するグリシジル化合物(B)より構成されていることを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項2】 該結着剤がCOOH含有ビニル樹脂(A)とグリシジル化合物(B)とを反応せしめた樹脂組成物である請求項1記載の電子写真用トナー。

【請求項3】 COOH含有ビニル樹脂(A)が、ビニル単量体とアクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、ケイヒ酸、不飽和二塩基酸のモノエステル類から選ばれた少なくとも一種を共重合して得られたものである請求項1記載の電子写真用トナー。

【請求項4】 ビニル単量体が、スチレン類、アクリル酸エステル類、メタアクリル酸エステル類、フマル酸ジアルキルエステル類、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミドから選ばれたものである請求項3記載の電子写真用トナー。

【請求項5】 グリシジル化合物(B)が、重量平均分子量3,000～10,000で且つエポキシ価0.01～0.3Eq/100gであるグリシジルエステル含有樹脂である請求項1記載の電子写真用トナー。

【請求項6】 着色剤、荷電調整剤及び結着剤として数平均分子量1,000～20,000、重量平均分子量50,000～1,000,000、酸価1.0～10であり、かつTg点が40～75℃であるCOOH含有ビニル樹脂(A)と該COOH含有ビニル樹脂(A)中のCOOH基1当量当りグリシジル基として0.05～1.0当量を有するグリシジル化合物(B)を用いた組成物を熔融混練し、得られた混練物を微粉碎することを特徴とする電子写真用トナーの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電子写真、静電記録、静電印刷などに於ける、静電荷像を現像するための電子写真用トナーに関する。さらに詳しくは高速機に対応でき、しかも定着オフセット性のバランスが良く且つ粉砕性に優れた電子写真用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、PPC複写機やプリンターに於ける電子写真用方法は、光感光体上に静電氣的潜像を形成し、ついで該潜像をトナーを用いて現像し、紙等の被定着シート上にトナー画像を転写した後、熱ロールで加熱圧着する方法が行われている。この方法は、加熱加圧下

で定着を行うので迅速でしかも熱効率が極めて良好であり、従って定着効率が非常に良い。しかしながら、この熱ロール方式に於いては熱効率が良い反面、熱ロール表面とトナーが熔融状態で接触するため、トナーが熱ロール表面に付着転移し、次の被着シートにこれが再転移して汚す(オフセット現象)という問題がある。

【0003】 一方、複写機は、高速化の方向を指向しており、必然的に定着ロールのスピードも速くなり、短時間の加熱で定着出来るトナーが要求されている。また、省エネ、或いは安全性の面からなるだけ低い温度で定着できるトナーが熱望されている。低い温度で定着させるためには、できるだけ低温で融け、かつ熔融時の流動性が優れていることが必要である。このような低温で熔融し、流動性の良いトナーをえる為には、用いる樹脂の分子量を小さくすれば良いが、分子量の低下により樹脂の凝集力が不足し、オフセット現象が発生しやすくなり、好ましくない。この為通常、流動性はある程度犠牲にするが、高分子量のものとの混合使用して、高分子量のものに有する凝集力により性能を補っている。このような例として、例えば、特公昭55-6895号公報、特公昭63-32180号公報、USP 4,921,771 等に係る技術が提案されている。しかし、高速化に対しては、いまだ充分ではなく、機械の改良等に対応策を講じている場合が多々ある。即ち、熱ロールの表面に布や紙でシリコンオイルを塗布してオフセットを防止する方法である。この場合、機械の設備が複雑になるため、機械の補修、管理が複雑になり、コストアップに繋がり、好ましくない。したがって高速機用トナーで、且つシリコンオイル等のオイルの使用を必要としない定着用トナー(オイルレス定着方式)の開発が望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 オイルレス定着方式用トナーの開発に於けるオフセット防止方法としては架橋ポリマーを用いたトナーも数多く提案されている。例えば特公昭60-36582号公報等には、乳化重合法で製造された架橋ポリマーを用いる方法が開示されている。この場合、用いられる架橋ポリマーはゲル分を50～99%含有しており、このゲル分は多くなると、耐オフセット性を改良させるが粉砕性を悪化させる。また他方架橋ポリマー分が少なくなると粉砕性はよくなるが耐オフセット性は良くならず、耐オフセット性と粉砕性の両者を満足することは極めて困難であった。また、この方法では架橋ポリマー製造時に分散剤や分散助剤を併用させる必要がある。これら分散剤は吸湿し易いため電気特性、特にチャージ安定性に悪影響を及ぼす為、架橋ポリマー製造後、できるだけこれらを取り除く必要がある。しかし、これらを洗浄して完全に取り除くには多大の労力が必要であり、また、排水量も多くなりその処理も大変である。また、USP 4,966,829号公報には、ゲル成分が0.1～60重量パーセント含み且つテトラヒドロフラン可溶分

に於いてメインピークの分子量が1,000~25,000、且つ、サブピーク又はショルダーの分子量が3,000~150,000が少なくとも一つ有するビニル系重合体を含有するトナーが良い旨開示されている。しかし、これを製造する方法はサスペンション法であり、この場合も乳化重合と全く同じ問題があった。この為、本発明者等は定着性の良いトナー用樹脂として、溶液重合法による樹脂(USP 4,963,456)を開発してきた。

【0005】溶液重合法による樹脂は、重合終了後溶剤を除去するが、この時、未反応の残存モノマーや開始剤の分解物等低揮発成分は全て留去出来るので、非常に不純物の少ない電気的には安定な均質な樹脂が得られ、トナー用には最適のものが得られるものと考えられる。しかしながら、溶液重合法による架橋ポリマーの製造は、ワイゼンベルグ効果(攪拌棒に樹脂が巻きつく)が発生し製造出来なくなるという問題があった。したがって、本発明者等は、さらにバルク等で出来るだけ高分子化する方法(USP 5,084,368)を開発した、しかし製造できる高分子量のものには限界があり、オフセット性を完全に克服するところまでは至っていなかった。また、特公昭60-38700には、グリシジル基含有単量体を3~40%有する共重合体(A)と架橋性化合物(B)とを加熱混合して製造したトナーバインダーが良い旨開示されているが、このトナーに於いてはエポキシ基が多量残っているため長期のテストで逆チャージのトナーが発生し、耐久性に問題を生じており、必ずしも満足するようなトナーは開発されていなかった。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、これらの要求を満足すべく鋭意検討した結果、溶液重合法にて製造した特定の樹脂とグリシジル基を有する化合物を用いて特定の比率で架橋させることにより、高速機に対応でき、且つ定着・オフセット性・ブロッキング性のバランスが良い且つ粉砕性の良いトナーを得る技術を開発したものである。

【0007】即ち、本発明は、少なくとも着色剤と結着剤と荷電調整剤からなる電子写真用トナーにおいて、該結着剤が数平均分子量1,000~20,000、重量平均分子量50,000~1,000,000、酸価1.0~10であり、かつTg点が40~75℃であるCOOH含有ビニル樹脂(A)と該COOH含有ビニル樹脂(A)中のCOOH基1当量当りグリシジル基として0.05~1.0当量を有するグリシジル化合物(B)より構成されていることを特徴とする電子写真用トナーである。さらには、着色剤、荷電調整剤及び結着剤として数平均分子量1,000~20,000、重量平均分子量50,000~1,000,000、Mw/Mnが3.5以上で、酸価1.0~10であり、かつTg点が40~75℃であるCOOH含有ビニル樹脂(A)と該COOH含有ビニル樹脂(A)中のCOOH基1当量当りグリシジル基として0.05~1.0当量を有するグリシジル化合物

(B)を用いた組成物を熔融混練し、得られた混練物を微粉碎することを特徴とする電子写真用トナーの製造法でもある。

【0008】本発明に於いて結着剤に使用されるCOOH含有ビニル樹脂(A)の製造に用いられるCOOH含有ビニル単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、ケイヒ酸、フマル酸メチル、フマル酸エチル、フマル酸プロピル、フマル酸ブチル、フマル酸オクチル、マレイン酸メチル、マレイン酸エチル、マレイン酸プロピル、マレイン酸ブチル、マレイン酸オクチル等の不飽和二塩基酸のモノエステル類等から選ばれた少なくとも一種が用いられる。

【0009】また、COOH含有ビニル単量体と共重合しうるビニル単量体としてはスチレン、p-メチルスチレン、αメチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フルフリル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシブチル、アクリル酸ジメチルアミノメチル、アクリル酸ジメチルアミノエチル等のアクリル酸エステル類、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸プロピル、メタアクリル酸ブチル、メタアクリル酸オクチル、メタアクリル酸シクロヘキシル、メタアクリル酸ステアリル、メタアクリル酸ベンジル、メタアクリル酸フルフリル、メタアクリル酸ヒドロキシエチル、メタアクリル酸ヒドロキシブチル、メタアクリル酸ジメチルアミノメチル、メタアクリル酸ジメチルアミノエチル等のメタアクリル酸エステル類、フマル酸ジメチル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジオクチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジオクチル等の不飽和二塩基酸のジエステル類、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリル酸、メタアクリル酸、ケイヒ酸等の不飽和カルボン酸類、アクリルアミド、メタアクリルアミド、N置換アクリルアミド、N置換メタアクリルアミド、アクリルアミドプロパンスルホン酸等があり、これらの単量体の少なくとも1種が用いられる。これらの中で特に好ましいビニル単量体はスチレン類、アクリル酸エステル類、メタアクリル酸エステル類、フマル酸ジアルキルエステル類、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド等である。

【0010】COOH含有ビニル樹脂(A)は、数平均分子量1,000~20,000、重量平均分子量(Mw)50,000~1,000,000、Mw/Mnが3.5以上である分子量分布の広い樹脂で、かつTg点が40~75℃である樹脂が好ましい。数平均分子量が1,000以下では、Tg点が40℃以下になりブロッキングを起こし好ましくなく、数平均分子量が20,000以上では、流動性が悪くなり定着

性が悪化する。また、重量平均分子量が50,000以下ではオフセットを良くするためには多量の架橋を必要とし、架橋を増加すると全体の分子量があがってしまい定着性が悪化する。1,000,000以上でも逆に少量の架橋でゲル化を起こし定着性が悪化する。特に、 $M_w/M_n$ が3.5以下の場合には定着・オフセットのバランスがとり難く、オフセットを良くすると、どうしても定着性が悪くなる。また、Tg点が75℃以上になると軟化点が上昇し、定着性が悪化して本目的のトナーが得られない。またCOOH含有ビニル樹脂(A)中のCOOH含有量は、酸価として1.0~10 KOHmg/gが好ましい。1.0以下では本発明の効果が発現出来ず、逆に10 KOHmg/g以上では、少量の架橋でゲル化を起こし且つ樹脂中で分離析出するので増粘せずオフセット性が良くなる。

【0011】本発明に於けるグリシジル化合物(B)としては、重量平均分子量が3,000~10,000で且つエポキシ価が0.01~0.2Eq/100gであるグリシジルエステル含有ビニル樹脂が好ましい。グリシジルエステル含有ビニル樹脂は、グリシジル基を含有するビニル単量体、例えばアクリル酸グリシジル、アクリル酸βメチルグリシジル、メタアクリル酸グリシジル、メタアクリル酸βメチルグリシジル等のビニル単量体の少なくとも一種と他のビニル単量体との共重合して得られた樹脂である。重量平均分子量が3,000以下では、架橋しても殆ど増粘せず、耐オフセット性を改良する事はできない。逆に10,000以上でも、架橋途中で架橋体の相溶性が悪化し樹脂中にその架橋体が分離析出するので増粘せずオフセット性が良くなる。また、エポキシ価は0.01~0.2Eq/100gの範囲のものが好ましい。0.01Eq/100g以下にあっては増粘が殆ど起こらずオフセット性の改良は出来ない。0.2Eq/100g以上では、架橋体の相溶性が悪化し樹脂中にその架橋体が分離析出するのでゲルは生成するが増粘せずオフセット性も良くなる。

【0012】またCOOH含有ビニル樹脂(A)の製造方法としては、溶液重合が好ましく、さらに上述の様な分子量分布の広い樹脂を造るには低分子量のものと高分子量のものの混合が好ましく、下記に一例を説明する。即ち、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、キュメン等の芳香族炭化水素、ソルベッソ#100、#150(エッソ化学製商品名)等の中から一つ以上の溶剤とビニル単量体と重合開始剤とを均一に溶解混合せしめた溶液を、予め溶剤で満液に仕込んだ耐圧容器に、温度と内圧を一定に保ちつつ連続的に供給して重合を行う。定常状態になった時よりタンクに貯液し、低分子量重合液を得る。別に、バルク溶液重合で高分子量重合液を得て、低分子量のものと高分子量のものとを充分に混合溶解後、連続的に約0~200 mmHgの真空系にフラッシュして溶剤等を留去してビニル樹脂と溶剤とを分離して、固形のCOOH含有ビニル樹脂(A)を得る。

【0013】本発明の特徴とする結着剤、COOH含有

ビニル樹脂(A)及びグリシジル化合物(B)を用いる態様については次に示す種々の方法を取りうる。

(1) COOH含有ビニル樹脂(A)にグリシジル化合物(B)をヘンシェルミキサーで混合後、2軸混練機等を用いて160~220℃の温度で熔融混練させ、COOH基とグリシジル基との反応を充分に行わせた後に、着色剤や荷電調整剤等のトナーに必要な充填剤を添加してトナーにする方法。

【0014】(2) COOH含有ビニル樹脂(A)とグリシジル化合物(B)を未反応状態のまま、着色剤や荷電調整剤等のトナーに必要な充填剤と一緒に充分混合後、2軸混練機等を用いて160~220℃の温度で熔融混練させるトナー化工程時に反応させる方法。

【0015】(3) COOH含有ビニル樹脂(A)とグリシジル化合物(B)を未反応状態のまま、着色剤や荷電調整剤等のトナーに必要な充填剤と一緒に充分混合後、2軸混練機等を用いて110~140℃の温度で熔融混練させ、この熔融混練時には殆ど反応させず、複写機の定着時に熱ロールの温度を160~220℃にして反応させる方法等があり、いずれの方法で行っても良いが、トナー化工程時に於ける熔融混練時に同時に行うのが最も効率的である。

【0016】本発明に於いて、使用される着色剤としては、一般に用いられている周知の染料が使用出来る。例えば、カーボンブラック、アセチレンブラック、ランブブラック、マグネタイト等の黒色顔料、黄鉛、黄色酸化鉄、ハイザイエローG、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエローNCG、モリブデンオレンジ、バルカンオレンジ、インダンスレン、ブリリアントオレンジGK、ベンガラ、ブリリアントカーミン6B、ブリザリンレーキ、メチルバイオレットレーキ、ファストバイオレットB、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルーネピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、酸化チタン、亜鉛華、マグネタイトやソフトフェライト等の磁性粉等が挙げられる。使用量は通常用いられる0.1~20重量部である。

【0017】本発明に於いて、本発明の目的を阻害しない範囲に於いて、他の樹脂、例えばポリエステル樹脂・ポリアミド樹脂・塩ビ樹脂・ポリビニールブチラル樹脂・スチレンーブタジエン樹脂・クマロンーインデン樹脂・メラミン樹脂・ポリオレフィン樹脂等を一部混合使用出来る。また、ニグロシン、4級アンモニウム塩や含金属アゾ染料を初めとする公知の荷電調整剤を適宜選択して使用出来、使用量は通常用いられる0.1~10重量部である。本発明に於いて、トナーを作る方法としては、従来公知のいかなる方法も採用出来る。例えば、樹脂・着色剤・荷電調整剤・ワックス等を予めブレミックスし、ついで2軸混練機で加熱熔融混練後冷却粉碎し分級して約10ミクロンの微粒子にする。本発明における

数平均分子量や重量平均分子量はGPC法により求めたもので、単分散標準ポリスチレンで検量線を作成した換算分子量である。測定条件は下記の通り。

GPC装置 ; JASCO TWINCLE HPLC

DETECTOR ; SHODEX RI-SE-31

COLUMN ; SHODEX GPCA-80M\*2+KF-802

溶媒 ; TETRAHYDROFURAN

流速 ; 1.2ml /min.

#### 【0018】

【実施例】次に実施例により本発明を具体的に説明する。なお、以降「部」は、特にことわらない限り重量部を表わす。

#### 【COOH含有ビニル樹脂（A）の製造例】

##### 製造例1

スチレン69.3部、メタアクリル酸0.7部とキシレン溶媒30部からなる溶液にスチレン100部当たり0.5部のジ-*n*-ブチルパーオキシドを均一に溶解したものを、内温200℃内圧6kg/cm<sup>2</sup>に保持した5lの反応器に750cc/hrで連続的に供給して重合し低分子量重合液を得た。別に、ビニル単量体として、スチレン66部、メタアクリル酸*n*-ブチル33部、メタアクリル酸1部を窒素置換したフラスコに仕込み、内温120℃に昇温後、同温度に保ち、バルク重合を10時間おこなった。この時の重合率は51%であった。ついで、キシレン50部を加え、予め混合溶解しておいたジブチルパーオキシドの0.1部キシレン50部を130℃に保ちながら8時間かけて連続添加し、更に2時間残モノマー重合して、重合を完結し、高分子量重合液を得た。ついで、上記低分子量重合液100部と高分子量重合液140部とを混合したのち、これを160℃10mm Hgのベッセル中にフラッシュして溶剤等を留去した。得られたビニル樹脂の数平均分子量は3800であり、重量平均分子量は210,000であり、T<sub>g</sub>は63℃であった、酸価は6.2であった。

##### 【0019】製造例2, 3

製造例1に於いて低分子量重合液を製造する際に重合温度200℃を180℃および220℃とした以外は全く製造例1と同様にしてビニル樹脂を得た。重合温度が180℃のものを製造例2、重合温度が220℃のものを製造例3とし、得られた物性値を表-1に示した。

##### 【0020】製造例4

製造例1に於いて低分子量重合液を製造する際に重合温度200℃を160℃とした以外は全く製造例1と同様にしてビニル樹脂を得た。得られたものの物性値を表-1に示した。

##### 【0021】製造例5, 6, 12

製造例1に於いて低分子量重合液と高分子量重合液との比率100/140を100/70と100/14と100/420とした以外は製造例1と全く同様にしてビニル樹脂を得た。比率100/70のものを製造例5、比率100/14のものを製造例6、比率100/420のものを製造例12とし、各物性値を表-1に

示した。

##### 【0022】製造例7

製造例1に於いて低分子量重合液を製造する際にビニル単量体としてスチレン69.3部、メタアクリル酸0.7部をスチレン65.1部、アクリル酸*n*-ブチル4.2部、メタアクリル酸0.7部とした以外は全く製造例1と同様にしてビニル樹脂を得た。得られたものの物性値を表-1に示した。

##### 【0023】製造例8

製造例1に於いて高分子量重合液を製造する際にビニル単量体としてスチレン66部、メタアクリル酸*n*-ブチル33部、メタアクリル酸1部をスチレン79部、フマル酸オクチル20部、メタアクリル酸1部とした以外は全く製造例1と同様にしてビニル樹脂を得た。得られたものの物性値を表-1に示した。

##### 【0024】製造例9

製造例1に於いて高分子量重合液を製造する際にビニル単量体としてスチレン66部、メタアクリル酸*n*-ブチル33部、メタアクリル酸1部をスチレン69部、メタアクリル酸*n*-ブチル30部、マレイン酸モノブチル1部とした以外は全く製造例1と同様にしてビニル樹脂を得た。得られたものの物性値を表-1に示した。

##### 【0025】製造例10

製造例1に於いて低分子量重合液を製造する際にビニル単量体としてスチレン69.3部、メタアクリル酸0.7部をスチレン60.9部、アクリル酸*n*-ブチル6.3部、メタアクリル酸2.8部とした以外は全く製造例1と同様にしてビニル樹脂を得た。得られたものの物性値を表-1に示した。

##### 【0026】製造例11

製造例1に於いて重合液を製造する際にメタアクリル酸をスチレンに置き換えた以外は全く製造例1と同様にしてビニル樹脂を得た。得られたものの物性値を表-1に示した。

##### 【0027】実施例1

製造例1で得られたビニル樹脂86部、PD6300（グリジル基を含有したスチレン-アクリル系樹脂で、エポキシ価0.19eq/100g、重量平均分子量=8,000、T<sub>g</sub>=52℃、三井東圧化学製）2.5部をヘンシェルミキサーにて混合後、2軸混練機（PCM-30型、池貝鉄工製）にて200℃で混練反応させた。冷却・粉碎後、カーボンブラックMA100（三菱化成製）8部、ポリプロピレンワックス（ビスコール550P）5部、荷電調整剤としてアイゼンスピロンブラックTRH1部添加し、再度ヘンシェルミキサーにて混合後、2軸混練機（PCM-30型、池貝鉄工製）にて150℃で混練させた。ついで冷却・粉碎・分級して約10ミクロンのトナーを得た。このトナー3部とキャリア97部とを混合して現像剤とし、市販の高速複写機を改造して、画像を書かせて評価し結果を表-1に示す。

##### 【0028】実施例2

製造例1で得られたビニル樹脂を製造例2で得られたビニル樹脂に替えた他は実施例1と全く同様にしてトナーを得、実施例1と全く同様にして画像評価し結果を表-1に示す。

【0029】実施例3

製造例1で得られたビニル樹脂を製造例3で得られたビニル樹脂に替えた他は実施例1と全く同様にしてトナーを得、実施例1と全く同様にして画像評価し結果を表-1に示す。

【0030】実施例4

製造例1で得られたビニル樹脂を製造例5で得られたビニル樹脂に替えた他は実施例1と全く同様にしてトナーを得、実施例1と全く同様にして画像評価し結果を表-1に示す。

【0031】実施例5

実施例1に於いて、PD6300 2.5部を1.25部にした以外は実施例1と全く同様にしてトナーを得、実施例1と全く同様にして画像評価し結果を表-1に示す。

【0032】実施例6

実施例1に於いて、PD6300をPD6100（グリシジル基を含有したスチレン-アクリル系樹脂で、エポキシ価0.10eq/100g, 重量平均分子量=8,000,  $T_g=56^{\circ}\text{C}$ , 三井東圧化学製）にした以外は実施例1と全く同様にしてトナーを得、実施例1と全く同様にして画像評価し結果を表-1に示す。

【0033】実施例7

製造例1で得られたビニル樹脂を製造例7で得られたビニル樹脂に替えた他は実施例1と全く同様にしてトナーを得、実施例1と全く同様にして画像評価し結果を表-1に示す。

【0034】実施例8

製造例1で得られたビニル樹脂を製造例8で得られたビ

ニル樹脂に替えた他は実施例1と全く同様にしてトナーを得、実施例1と全く同様にして画像評価し結果を表-1に示す。

【0035】実施例9

製造例1で得られたビニル樹脂を製造例9で得られたビニル樹脂に替えた他は実施例1と全く同様にしてトナーを得、実施例1と全く同様にして画像評価し結果を表-1に示す。

【0036】実施例10, 11

製造例1で得られたビニル樹脂86部、PD6300（三井東圧化学製）2.5部、カーボンブラックMA100（三菱化成製）8部、ポリプロピレンワックス（ビスコール550P）5部、荷電調整剤としてアイゼンスピロンブラックTRH 1部添加し、ヘンシェルミキサーにて混合後、2軸混練機（PCM-30型、池貝鉄工製）にて130℃及び170℃で混練させた。他は実施例1と全く同様にしてトナーを得、実施例1と全く同様にして画像評価し結果を表-1に示す。

【0037】実施例12

製造例1で得られたビニル樹脂86部、PD6300 2.5部、カーボンブラックMA100（三菱化成製）8部、ポリプロピレンワックス（ビスコール550P）5部、荷電調整剤としてセチルトリメチルアンモニウムブロマイド2部をヘンシェルミキサーにて混合後、2軸混練機（PCM-30型、池貝鉄工製）にて150℃で混練させた。ついで冷却・粉碎・分級して約10ミクロンのトナーを得た。このトナー3部とキャリア97部とを混合して現像剤とし、+チャージトナーを用いる市販の高速複写機を改良して、画像を書かせて実施例1と同様にして評価し結果を表-1に示す。

【0038】

【表1】

[illegible]

### 【0041】比較例3

製造例 1 で得られたビニル樹脂を製造例 6 で得られたビニル樹脂に替えた他は実施例 1 と全く同様にしてトナーを得、実施例 1 と全く同様にして画像評価し結果を表 2 に示す。

【0042】比較例4

製造例 1 で得られたビニル樹脂を製造例 10 で得られたビニル樹脂に替えた他は実施例 1 と全く同様にしてトナーを得、実施例 1 と全く同様にして画像評価し結果を表 2 に示す。



【0043】比較例5

製造例1で得られたビニル樹脂を製造例11で得られたビニル樹脂に替えた他は実施例1と全く同様にしてトナーを得、実施例1と全く同様にして画像評価し結果を表-2に示す。

【0044】比較例6

製造例1で得られたビニル樹脂を製造例12で得られたビニル樹脂に替え、且つグリシジル化合物を用いない他は実施例1と全く同様にしてトナーを得、実施例1と全く同様にして画像評価し結果を表-2に示す。

【0045】

【表2】

表-2

実験No			比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	
製造例			製造例 1	製造例 4	製造例 6	製造例 10	製造例 11	製造例 12	
低分子重合液	組成	スチレン アクリル酸n-ブチル メタアクリル酸	99 - 1	← - ←	← - ←	87 9 4	100 - -	99 - 1	
	重合温度 (℃)		200	160	200	←	←	←	
高分子重合液	組成	スチレン メタアクリル酸n-ブチル メタアクリル酸 フマル酸ジオクチル マレイン酸モノブチル	66 33 1 - -	← ← ← - -	← ← ← - -	← ← ← - -	67 33 - - -	66 33 1 - -	
	低分子/高分子樹脂比率 (/)		70/70	←	70/7	70/70	←	25/75	
	COOH含有ビニル樹脂	Tg (℃)		63	74	65	59	62	61
		酸価 (KOHmg/g)		6.2	←	6	15	0.2	6.2
		分子量	Mn	3,800	21,000	3,300	3,600	3,700	10,200
Mw			210,000	340,000	47,000	210,000	230,000	310,000	
		Mw/Mn	55.3	16.2	14.2	58.3	62.2	30.4	
グリシジル化合物	銘柄		-	PD6300	←	←	←	-	
	エポキシ価 (Eq/100g)		-	0.19	←	←	←	-	
	Mw		-	8,000	←	←	←	-	
	Tg (℃)		-	52	←	←	←	-	
ビニル樹脂/ グリシジル 化合物wt比			86/0	86/2.5	←	86/6.25	86/0.1	86/0	
同上 COOH/グリシジル モル比 (/)			1/0	2/1	←	←	←	1/0	
トナー特性	粉砕性		◎	×	◎	◎	◎	×	
	定着性 (℃)		150	190	140	200	150	180	
	オフセット性 (℃)		190	230<	150	230<	190	230<	
	ブロッキング性		◎	◎	◎	○	◎	◎	
	高速耐久性		△	×	×	×	△	×	

【0046】トナーの評価方法

1) 定着性; 10℃刻みで定着ロールの温度を替えてコピーし、このコピーしたベタ黒部分と白地の間を消しゴム(トンボ鉛筆社製プラスチック消しゴム"MONO")により、一定の力で100回往復させ、ベタ黒部分の黒度をインキ濃度計で測定し、トナーの脱落の程度を濃度比で表した。80%以上残っている最低温度を示した。  
2) オフセット性; コピーした場合のオフセット発生した温度をそのまま表示した。

3) ブロッキング性; 重合トナーを温度50℃、相対湿度50%の環境下に1週間放置した後の粉体の凝集の程度を目視にて以下の様に測定した。

◎; 全く凝集していない

○; わずかに凝集しているが、容器を軽く振るとほぐれる

△; 容器を良く振ってもほぐれない凝集物がある

×; 完全に団塊化している

4) 高速耐久性; 市販の高速複写機(72枚/分のコピー)

ピード) 10,000枚連続テストを実施、パターンをコピーし再現性をチェックした。連続テスト前後で画質の違いをチェックした。

○ ; 前後で、殆ど差がないもの。

△ ; 連続テスト後IDが大きくダウン。

× ; カブリが発生し、画質が大きく乱れた。

5) 粉碎性; トナー製造時、2軸混練後冷却したものを一部採取して粉碎し、10メッシュアンダー16メッシュオンの粒度に揃えてジェットミルにて粉碎した。コールターカウンターにて粒度分布を測定、5 ~ 20  $\mu$  の粒度の割合を求める。

◎ ; 85% 以上

○ ; 70~85%

△ ; 50~70%

× ; 50% 以下

【0047】

【発明の効果】表-1に示した如く、本発明の方法により、より簡単にオフセット性を強化出来ることが分かった。また、定着・ブロッキング性のバランスも良く、粉碎性・高速耐久性も良好で、実用上優れた性能を有している。